

# 보강성 충전제를 함유한 합성고무 블렌드의 물리적 특성에 관한 연구

이 석† · 고 진 환\*

(주)금호타이어 연구소, \*조선대학교 고분자공학과

(1998년 7월 23일 접수)

## Studies on the Physical Properties of Synthetic Rubber Blends Containing Reinforcing Fillers

Seag Lee† and Jin Hwan Go\*

Kumho Research and Development Center, Kwangju, P. O. Box 180, 506-040, Korea

\*Dept. of Polymer Engineering, Chosun Univ., Kwangju 501-759, Korea

(Received July 23, 1998)

**요약** : 보강성 충전제가 첨가된 고무블렌드의 물리적 특성을 조사하기 위해 카본블랙이 첨가된 유화중합 고무블렌드와 실란이 커플링된 실리카가 첨가된 용액중합 고무블렌드의 가황특성, 점탄성특성, 내마모 및 고무보강성 평가하였다. 유화중합 고무블렌드는 가장 높은 총결합고무량을 나타냈으나, 용액중합 고무블렌드는 고무블렌드 비율에 관계없이 일정한 총결합고무량을 나타내었다. 고무의 미세구조중 비닐 및 스티렌 함량이 낮을수록, 배합고무중 총결합고무량이 높을수록 가황속도는 빠르게 나타났으며, 고무보강성 지표인 모듈러스는 총결합고무량과 선형적인 관계를 나타냈다. 많은 PICO 손실량은 고무의 미세구조중 비닐 및 스티렌 함량이 증가할 때 나타났으나, 적은 PICO 손실량은 실란이 커플링된 실리카를 함유한 용액중합 고무블렌드에서 부타디엔의 비율이 증가할 때 관측되었다. 용액중합 고무블렌드는 유화중합 고무블렌드에 비해 0°C에서 높은 손실계수, 60°C에서는 낮은 손실계수를 나타내었다.

**ABSTRACT** : In order to investigate the physical properties of rubber blend compound, this experiment was carried out on the cure rate, loss tangent, reinforcement and abrasion properties of S-SBR (solution styrene-butadiene rubber) blends containing silane coupled silica and E-SBR (emulsion styrene-butadiene rubber) blends containing carbon black as a model compound. E-SBR blend showed the highest total bound rubber (TBR), while S-SBR blends showed constant TBR level regardless of rubber type. Rapid cure rate was achieved when the styrene and vinyl content of rubber microstructure decreased and TBR content of rubber compounds increased. The modulus as the index of rubber reinforcement showed the linear relation with TBR content. The large amount of PICO loss was observed when the styrene and vinyl content of rubber microstructure increased, while the small amount of PICO loss was observed when the ratio of butadiene increased in the S-SBR blends with silane copuled silica. The high loss tangent at 0°C,

†대표저자 (e-mail : slee@swan.kumho.co.kr)

the low loss tangent at 60°C, and the large difference of loss tangent were shown in the S-SBR blends with high styrene content compared to E-SBR blend.

*Keywords* : E-SBR, S-SBR, rubber blend, tangent delta, fillers.

## I. 서 론

무정형의 실리카가 타이어 트래드의 회전저항(rolling resistance)을 감소시키기 위한 주요재료로 등장하고 있다.<sup>1,2</sup> 마모와 제동성을 잘 조화시키면서 에너지 측면에서 회전저항이 낮은 효율적인 배합고무는 실리카와 실란 커프링제 적용기술의 등장으로 명확해졌다. 최근 타이어용 고무조성물에 실리카의 사용이 증대됨에 따라 실리카 함유 고무조성물의 물리적 특성에 대한 이해가 매우 강조되고 있다.<sup>3-6</sup> 실리카의 특성을 결정하는 물리-화학적인자는 표면적, 구조 및 세공특성 등이다. 표면적은 고무보강성에 영향을 미치며, 구조 및 세공특성은 배합고무의 점탄성특성에 영향을 미친다. 표면적은 질소흡착법(nitrogen adsorption method)과 CTAB(cetyltrimethylammonium bromide)를 이용한 표면적 측정법이 가장 많이 이용되고 있으며, CTAB 표면적과 질소흡착 표면적과의 차이는 직경이 2nm보다 작은 세공으로 이루어져 있다고 알려져 있다.<sup>7,8</sup> 한편 합성고무중 분자량이 300,000인 SBR(styrene-butadiene rubber)의 분자는 직경이 2nm 보다 큰 세공에 접근할 수 있다고 알려져 있다.<sup>9</sup> 고무나 고무혼합물의 동적특성은 재료에 주어지는 반복적인 응력이나 변형에 대한 이들 재료의 시간의존성이라 할 수 있는데 고무는 점탄성재료이기 때문에 주어진 응력이나 변형에 대한 기계적응답이 즉각 나타나지 않고 주어진 응력, 변형속도 및 시간에 의존하게 된다. 이러한 응답은 고무재료나 시편에 가해진 응력이나 변형의 전체적인 이력에도 의존하게 된다.<sup>10</sup> 고무혼합물의 동적특성 측정방법에는 강제진동방식과 자유진동방식이 있는데 전자는 완전한 정형파(full sine wave)를 사용하며 시작점 이후에는 전혀 새로운

에너지를 주지 않으며, 후자는 Yerzley 장치에서 나오는 감쇄 정형파(damped sine wave)를 사용한다.<sup>11</sup> 이러한 방식중 고무의 동적특성을 측정하기 위해서는 자유진동방식보다 강제진동방식이 많이 사용된다.

본 연구에서는 카본블랙을 함유한 유화중합 블렌드의 모델 컴파운드에 대하여 styrene 및 vinyl함량이 다른 용액중합 합성고무와 부타디엔고무 블렌드에 실리카를 적용하여 고무보강성과 가황특성, 내마모특성 및 점탄성특성 등 고무블렌드별 물리적 특성을 고찰하였다.

## II. 실험

### 1. 시료 및 시약

본 연구에 사용된 유화중합 합성고무는 금호석유화학 제품중 분자량이 190,000, styrene 함량이 23.5%인 SBR-1500과 vinyl함량이 35%, 방향족오일(A#2) 37.5% 함유되어 있는 SBR 1712를 재처리하지 않고 사용하였다. 부타디엔고무(butadiene rubber)는 분자량 250,000, cis-1,4-polybutadiene이 96% 이상인 BR-01을 사용하였다. 한편 용액중합 합성고무는 JSR(Japan synthetic rubber co.)제품중 styrene 함량과 vinyl함량을 각각 변경한 T584G와 T5582를 사용하였으며, Asahi 제품중에서는 styrene 함량 18%, vinyl함량 13%, 방향족오일이 37.5% 함유된 Tufdene 1534를 사용하였다. 유화중합 합성고무와 용액중합 합성고무에 대한 microstructure는 Table 1에 나타내었다. 카본블랙은 LG 화학의 N234(super abrasion furnace black)를, 실리카는 실리카에 실란 커프링제가 8% 커프링된 Degussa의 Coupsil 8108을 사용하였다. 황성화제인 산화아연(ZnO)

**Table 1.** Characteristics of Emulsion and Solution Synthetic Rubbers

Class	Type	Viscosity	Styrene, %	Vinyl, %	A #2 Oil, %
E-SBR	E-1 <sup>1)</sup>	52	23.5	—	—
	E-2 <sup>2)</sup>	49	23.5	35	37.5
S-SBR	S-1 <sup>3)</sup>	60	5	35	—
	S-2 <sup>4)</sup>	77	35	22	—
	S-3 <sup>5)</sup>	45	18	13	37.5

- 1) and 2) is SBR 1500, SBR 1712 manufactured by KKPC, respectively.
- 3) and 4) is T584G, T5582 manufactured by JSR, respectively.
- 5) is Tufdene 1534 manufactured by ASAHI.

과 스테아린산(CH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>16</sub>COOH)은 한일아연화와 천광유지 제품을 각각 사용하였으며, 가황제중 유허은 미원상사 제품을, 가황촉진제중 DPG(1,3-diphenyl guanidiene)는 금호몬산토 제품을, cure-NS(N-t-butyl-benzothiazol sulfenamide)는 동양화학 제품을 각각 사용하였다.

**2. 시험조건 및 배합방법**

본 연구의 시험조건은 카본블랙 함유 유화중합 블렌드(SBR 1500/SBR 1712)를 모델 컴파운드로 설정하고 용액중합 합성고무 3종류에 부타디엔 고무를 10~30phr까지 10phr씩 증가시켰다. 용액중합 블렌드에는 카본블랙 대신 실란 커프링제로 처리된 실리카와 카본블랙 일부를 적용하였다. 배합방법은 ASTM D3192에 의해 1차 및 2차혼련으로 배합하였다. 1차 혼련에서는 용량 1.5L 밀폐식혼합기(82BR banbury mixer, Farrel Co., USA)을 이용하여 초기온도 80℃, 40rpm 속도로 고무, 카본블랙, 약품순으로 투입하여 4분 30초 동안 배합하였다. 이때 최종온도 150~160℃를 유지하였다. 2차 배합물은 초기온도 40℃, 30rpm 속도로 1차 배합물에 유허 및 촉진제를 투입하고 1분 20초 동안 배합하였으며, 최종온도 100~110℃를 유지하였다. 본 연구의 실험에 사용한 각 고무배합물의 배합구성은 Table 2에 나타내었다.

**Table 2.** Formulations for Rubber Compounds by Cure System

Materials	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J
E-1	47	—	—	—	—	—	—	—	—	—
E-2	73	—	—	—	—	—	—	—	—	—
S-1	—	90	80	70	—	—	—	—	—	—
S-2	—	—	—	—	90	80	70	—	—	—
BR-01	—	10	20	30	10	20	30	20	30	40
S-3	—	—	—	—	—	—	—	110	96.25	82.5
ZnO	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
Stearic acid	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
F-1 <sup>1)</sup>	80	20	20	20	20	20	20	20	20	20
F-2 <sup>2)</sup>	—	65	65	65	65	65	65	65	65	65
Sulfur	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
Cure NS	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
DPG	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3

- 1) is carbon black(N234) produced by LG Chemical, Korea.
- 2) is silane sulfide silica with 8% of Si 69 produced by Degussa, Germany.

**III. 결과 및 고찰**

**1. 고무보강성과 가황특성**

모델 컴파운드인 유화중합 합성고무 블렌드에 대해

용액중합 합성고무와 부타디엔 고무(BR)로 이루어진 블렌드에 실리카를 적용하여 각 블렌드별 결합고무량, 가황속도를 모델 컴파운드와 비교하여 Fig. 1과 2에 나타내었다. 고무블렌드별 결합고무량은 카본블랙을

함유한 A 블렌드(E-SBR 1500/E-SBR 1712)시스템에서 가장 높게 나타났으며, 실리카를 함유한 B~J (S-SBR/BR) 블렌드 시스템은 고무종류에 관계없이 유사한 결합고무량을 나타내었다. 또한 블렌드내에서는 BR 함량이 증가할수록 결합고무량은 약간 증가하는 경향이나 큰 차이는 나타나지 않았다. 이는 보강성 충전제의 표면특성중 카본블랙은 비극성이나 실리카

는 극성을 띠고 있어 고무분자와의 상호작용이 약하기 때문이며 또한 구조적인 측면에서 카본블랙은 분산이 양호하여 응집체간 구조속으로 고무성분이 폐색(occlusion)되어 형성되는 결합고무가 가능하나 실리카는 강한 응집특성으로 인해 배합시 자체 응집구조를 형성하기 때문에 분산이 양호하지 못하여 고무분자의 폐색이 카본블랙에 비하여 떨어지기 때문으로 생각된다. 한편 Fig. 2의 고무블렌드별 가황속도를 살펴보면 고무종류에 관계없이 주쇄의 microstructure중 styrene 과 vinyl 함량이 많을수록 가황속도가 늦어지는 결과를 보였다. 한편 고무블렌드중 BR 함량에 따른 가황속도는 BR 함량에 따라 빠른 가황속도를 나타내었다. 이는 고무분자 단량체중 BR이 SBR에 비해 더 많은 allyl 및 aryl 수소가 결합되어 있어 손쉽게 윗황라디칼의 공격으로 결합이 형성되기 때문으로 생각된다. 고무블렌드별 모듈러스 및 모듈러스와 결합고무와의 관계를 Fig. 3과 4에 나타내었다. 고무보강성 지표인 모듈러스는 카본블랙을 사용한 A 블렌드 시스템에서 가장 높게 나타났으며, 블렌드내에서는 BR 함량이 증가할수록 낮은 모듈러스를 나타내었다. 한편 Fig. 4의 모듈러스와 결합고무량과의 관계를 살펴보면 모듈러스는 결합고무량이 증가함에 선형적으로 증가

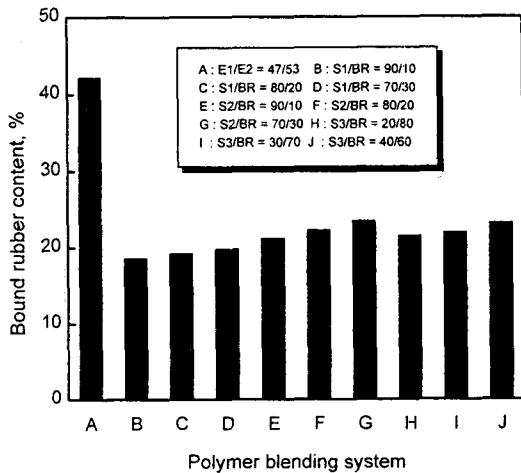


Fig. 1. Bound rubber content for polymer blending system of model compound.

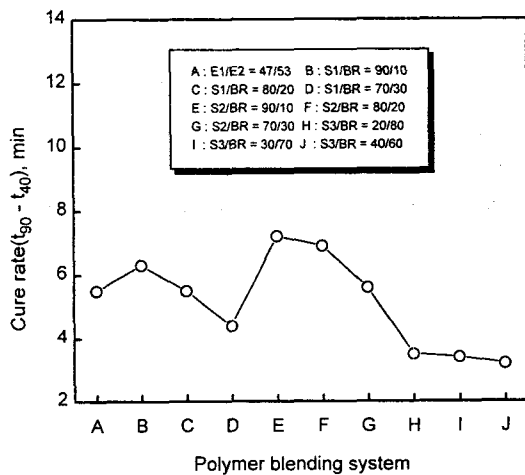


Fig. 2. Cure rate for polymer blending system of model compound obtained from 160°C rheograph.

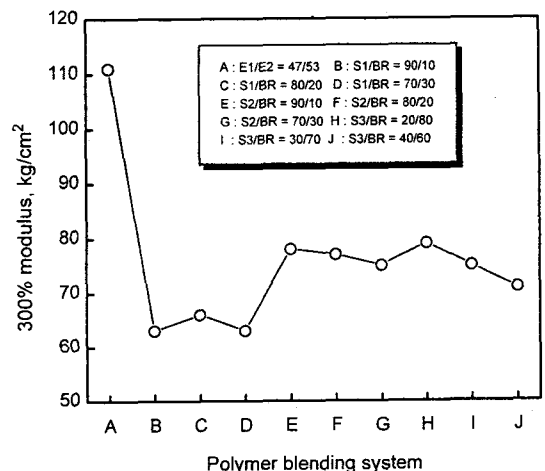


Fig. 3. 300% Modulus for polymer blending system of model compound.

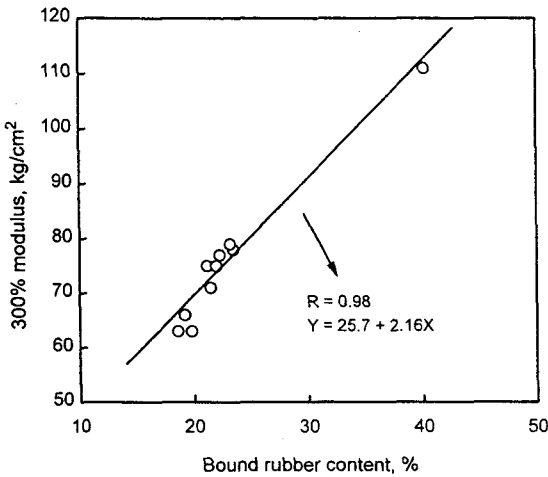


Fig. 4. Correlation between 300% modulus and bound rubber for polymer blending system of model compound.

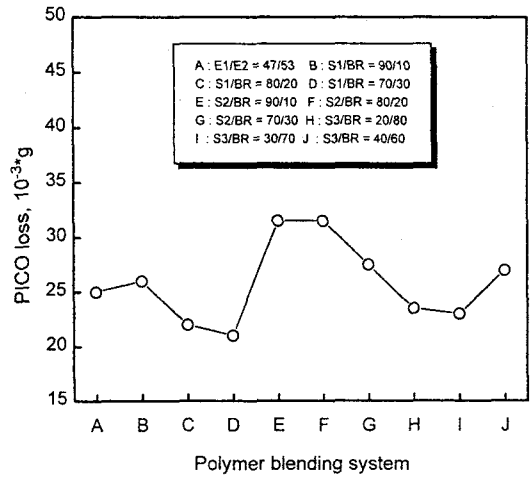


Fig. 5. Abrasion resistance for polymer blending system of model compound by PICO abrader test.

하고 있음을 알 수 있다. 이는 모듈러스가 고무분자와 보강성 충전제간 상호작용에 의해 나타나는 결합고무와 매우 밀접한 관련이 있음을 의미한다고 생각된다.

## 2. 내마모특성

타이어의 마모특성은 노면과 직접 접촉하는 고무조성물의 물성, 노면형태, 운전습관 및 대기조건 등의 지배를 받는다. 이중 가장 기본적인 인자는 고무조성물과 노면과의 미끌림 마찰(sliding friction)에서 유발되는 고무자체의 마모특성이며, 적용되는 가혹도(severity)에 따라 마모량 및 형상이 달라진다. Fig. 5에는 가혹도가 심한 조건(PICO abrader test)하에서의 고무블렌드별 마모손실량을 나타내었다. 마모손실량은 용액중합 블렌드보다는 유화중합블렌드가 낮게 나타났으며, 블렌드내에서는 BR 함량이 증가할수록 낮은 마모손실량을 보이고 있다. 실리카가 함유된 용액중합 블렌드를 비교해보면 마모손실량에 대해 보강성 충전제보다 BR 함량이 더 큰 영향을 미치는 것으로 생각된다. 카본블랙을 함유하고 있는 A 블렌드보다 BR 함량이 더 높은 B, C, D, H 및 I 블렌드는 실리카를 함유하고 있음에도 불구하고 A 블렌드와 유사한 마모

손실량을 나타내고 있다. 그러나 E, F, G 블렌드는 BR을 함유하고 있음에도 불구하고 A 블렌드에 비해 높은 마모손실량을 나타내고 있다. 이는 S2의 styrene 및 vinyl함량이 E1 및 E2에 비해 높기 때문에 유리전이온도(glass transition temperature)가 높아져 마모손실량이 증가한 것으로 생각된다.

## 3. 점탄성특성

타이어 트레드용 고무조성물의 회전저항(rolling resistance)과 젖은 노면에서의 제동성능(wet traction) 60°C에서의 손실계수(loss tangent, tan δ)와 0°C에서의 손실계수로 식 (1)처럼 나타낼 수 있다.

$$\tan \delta = \frac{E''}{E'} \quad (1)$$

여기서 E'은 동적저장탄성률로 주기적인 변형하에서 축적된 탄성에너지와 관련이 있으며, E''는 손실탄성률로 변형의 주기당 에너지손실과 관련이 있다. 손실계수가 클수록 고무조성물의 감쇄능(damping)은 커지게 된다. 합성고무 블렌드별 점탄성특성인 0 & 60°C에서 tan δ와, 손실계수의 차이를 Fig. 6, 7 및 8

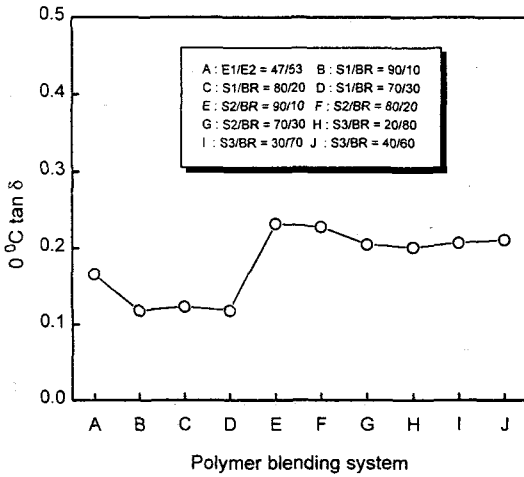


Fig. 6. 0°C Tangent  $\delta$  for polymer blending system of model compound.

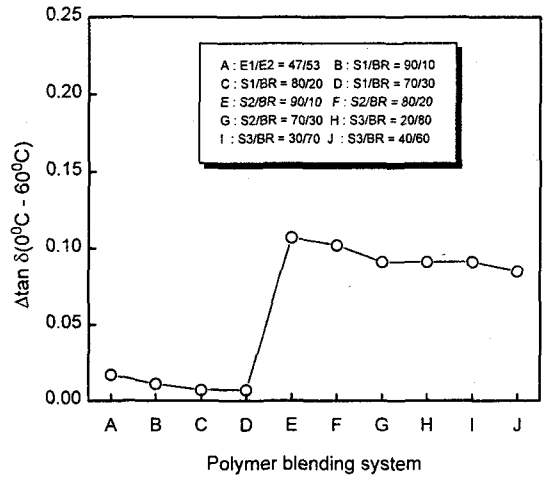


Fig. 8.  $\Delta \tan \delta(0-60^\circ\text{C})$  for polymer blending system of model compound.

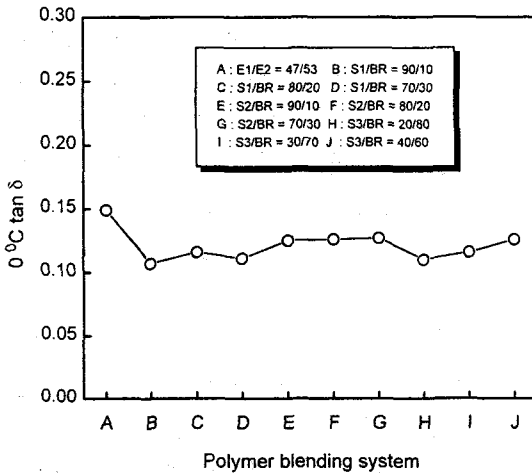


Fig. 7. 60°C Tangent  $\delta$  for polymer blending system of model compound.

에 나타내었다. 0°C  $\tan \delta$ 는 유화중합 블렌드에 카본블랙이 적용된 A보다 용액중합 블렌드에 실리카가 적용된 E~J 블렌드가 가장 높게 나타났으며, 60°C  $\tan \delta$ 는 고무의 미세구조에 관계없이 유화중합 블렌드보다 실리카가 적용된 용액중합 블렌드가 우수한 결과를 나타내었다. 따라서 고무 점탄성특성중 0°C  $\tan \delta$ 는 보강성 충전제보다는 styrene 또는 vinyl함량과 같은 고무의 미세구조에 대한 의존성이 높으며, 60°C

$\tan \delta$ 는 보강성 충전제의 의존성이 높다는 것을 알 수 있었다. 한편 감쇄능의 크기는 0°C 손실계수와 60°C 손실계수의 차이로 알 수 있으며 식 (2)와 같이 쓸 수 있다.

$$\Delta \tan \delta(0-60^\circ\text{C}) = \tan \delta(0^\circ\text{C}) - \tan \delta(60^\circ\text{C}) \quad (2)$$

Fig. 8에는 나타나 있는 합성고무 블렌드별 손실계수 차이를 고찰해보면 유화중합 블렌드나 styrene 함량이 낮은 용액중합 블렌드는 손실계수의 차이가 작게 나타나고 있으나, styrene 함량이 높은 용액중합 블렌드는 손실계수의 차이가 매우 크게 나타나고 있다. 또한 용액중합 블렌드내에서는 BR 함량이 증가할수록 손실계수의 차이가 감소되고 있음을 알 수 있다. 따라서 실리카가 적용된 용액중합 블렌드는 손실계수의 차이가 매우 크게 나타나고 있다. 또한 용액중합 블렌드내에서는 BR 함량이 증가할수록 손실계수의 차이가 감소되고 있음을 알 수 있다. 따라서 실리카가 적용된 용액중합 블렌드는 감쇄능이 매우 클 것으로 생각된다.

#### IV. 결 론

모델 컴파운드인 카본블랙 함유 유화중합 블렌드와

실리카를 함유한 용액중합 블렌드의 물리적 특성을 고찰한 결과 용액중합 블렌드의 결합고무량은 고무종류에 관계없이 유사한 값을 나타내었으나, 카본블랙을 함유한 유화중합 블렌드보다는 낮은 수준을 보였다. 가황속도는 styrene 및 vinyl함량이 낮을수록, BR 함량이 증가할수록 빠른 가황속도를 나타내었으며, 모둘러스는 결합고무량과 선형적인 관계를 보였다. 마모손실량은 고무의 미세구조중 styrene 및 vinyl함량이 증가할수록 높게 나타났으며, 실리카 함유 용액중합 블렌드내에서는 BR 함량이 증가할수록 낮은 마모손실량 보였다. 한편 점탄성특성중 0 & 60°C 손실계수는 유화중합 블렌드보다는 용액중합 블렌드가 우수하게 나타났으며, 손실계수의 차이도 용액중합 블렌드에서 크게 나타났다.

### 참 고 문 헌

1. W. H. Waddell, P. A. Beauregard and L. R. Evans, *Tire Technol. Int.* '95, 14 (1995).
2. L. R. Evans and W. H. Waddell, *Kautsch. Gummi Kunstst.*, **48**, 718 (1995).
3. S. Futamura, *Tire Sci. Tech.*, **18**, 1 (1990).
4. R. G. Stacer, D. M. Husband and H. L. Stacer, *Rubber Chem. Tech.*, **60**, 272 (1987).
5. S. Wolff, *Rubber Chem. Tech.*, **55**, 967 (1982).
6. T. A. Okel and W. H. Waddell, *Rubber Chem. Tech.*, **67**, 217 (1994).
7. J. C. Abram and M. C. Bennett, *J. Col. Inter. Sci.*, **27**, 1 (1968).
8. S. H. Hansen, P. Helboe and M. Thomsen, *J. Chrom.*, **360**, 53 (1986).
9. A. Voet, J. C. Morawski, and J. B. Donnet, *Rubber Chem. Tech.*, **50**, 342 (1977).
10. J. T. Byers, *Tire Tech. International '93*. #58 (1993).
11. E. A. Meinecke, in "Textbook for the Intermediate Crossespondence Corece(II)", ED. : E.L. Stephens, ACS Rubber Div. (1985).